

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 456 764**

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**N° 79 12706**

Se référant : au brevet d'invention n° 76 24618 du 12 août 1976.

(54)

Nouveaux polymères colorants, leur préparation et leur utilisation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 09 B 57/00; A 61 K 7/13 // C 08 L 79/00.

(22)

Date de dépôt..... 18 mai 1979, à 14 h 38 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 12-12-1980.

(71)

Déposant : L'OREAL, société anonyme, résidant en France.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Michel Nony, conseil en brevets d'invention,  
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

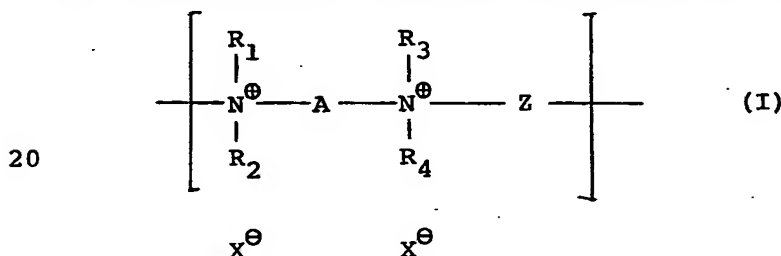
D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Dans le brevet principal on a décrit et revendiqué un procédé de préparation de produits colorants consistant à faire réagir au moins un composé aminé dialcoylable, notamment une bis-amine tertiaire, avec au moins un dérivé bifonctionnel dont les 5 fonctions peuvent réagir avec une amine, l'un des deux composés réagissant étant porteurs de groupements chromophores ou chromogènes, ainsi que les produits obtenus par ce procédé, et des compositions colorantes contenant lesdits produits.

L'invention, objet du présent certificat d'addition, 10 concerne des produits colorants qui répondent à cette définition, et leur préparation, ainsi que les compositions colorantes les contenant, et plus particulièrement des compositions utilisables pour la teinture des fibres kératiniques.

La présente invention a pour objet les nouveaux pro- 15 duits colorants caractérisés par le fait qu'ils sont constitués par des polymères contenant des motifs de formule I :



dans laquelle :

$R_1, R_2, R_3, R_4$  représentent un groupement aliphatique, 25 alicyclique ou arylaliphatique, substitué ou non,

A représente un groupement hydrocarboné divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, pouvant contenir un ou plusieurs cycles et/ou un ou plusieurs hétéroatomes,

ou bien les couples  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  forment ensemble, 30 ble, avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, un hétérocycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote,

ou bien A,  $R_1$ , et  $R_3$  représentent ensemble, avec les atomes d'azote auxquels ils sont reliés, un cycle pipérazinique.

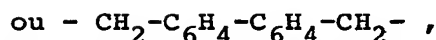
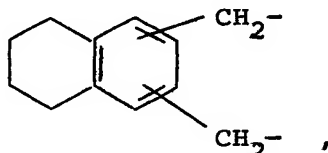
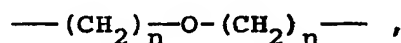
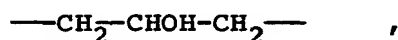
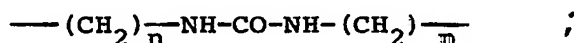
Z représente un groupement divalent comportant une molécule 35 d'un composé colorant ou d'un composé précurseur de colorant, et  $X^{\ominus}$  représente un anion, étant entendu qu'un même polymère peut comporter dans sa chaîne plusieurs motifs de formule I différents.

La notion de "précurseur de colorant" est bien connue

des hommes de métier et désigne des composés qui, grâce à leur structure ou à la présence de certains groupements, peuvent être transformés par une réaction appropriée en produits colorants. Ce sont par exemple des composés aromatiques susceptibles de donner des colorants azoïques avec des sels de diazonium, ou encore des colorants dits d'oxydation, utilisés notamment dans la teinture des cheveux, et décrits par exemple dans l'ouvrage de Edwin SIDI et Charles ZVIAK, Problèmes Capillaires (étude clinique, biologique, physicochimique de la chevelure féminine), 1966, pages 134 à 141.

L'expression "polymère colorant" désigne ici les produits colorants de l'invention qui sont aussi bien les polymères porteurs de groupements colorants que les polymères porteurs de groupements précurseurs de colorants.

Parmi les motifs de formule I, on citera notamment ceux pour lesquels A représente un groupement alkylène linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé, un groupement de formule :

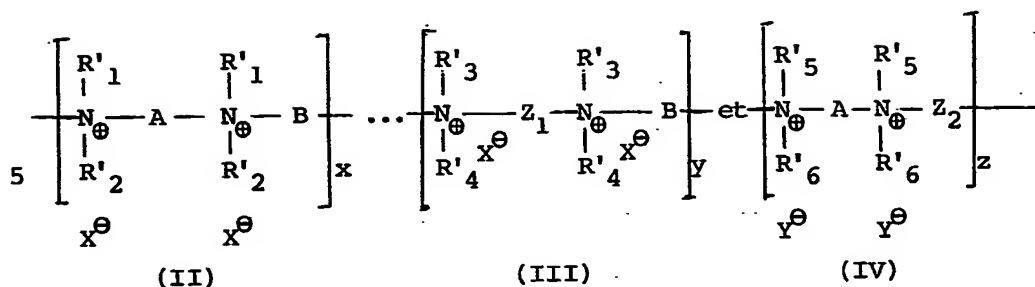


ou un groupement ortho-, méta- ou para-xylylène,

n étant un nombre entier pouvant varier de 2 à 10,

et Z représente un radical alkylène interrompu par une molécule d'un composé colorant ou par une molécule d'un composé précurseur de colorant.

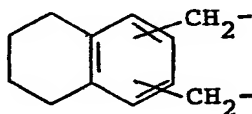
Parmi les produits colorants de l'invention, on citera plus particulièrement ceux qui contiennent des motifs de formules :



dans lesquelles :

10 A est défini comme précédemment,

B, identique à A ou différent de A, représente un groupement divalent tel que A défini comme ci-dessus, et en particulier un groupement alkylène linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé, un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ , un groupement  $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ , n  
 15 étant défini comme ci-dessus, un groupement :



20 un groupement  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ,

ou un groupement ortho-, méta-, ou para-xylylène,

$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un groupement divalent alkylène interrompu par une molécule de colorant ou une molécule de précurseur de colorant,

25 les substituants  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  et  $R'_6$  représentent indépendamment un groupement aliphatique, alicyclique ou aryl-aliphatique, substitué ou non,

ou bien les couples  $R'_1$  et  $R'_2$  et/ou  $R'_3$  et  $R'_4$  et/ou  $R'_5$  et  $R'_6$  représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils

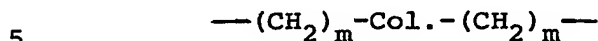
30 sont reliés, un hétérocycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote,

ou bien deux substituants  $R'_1$  et/ou  $R'_5$  portés par deux atomes d'azote consécutifs forment ensemble, avec ceux-ci et avec A, un cycle pipérazinique,

35  $X^{\ominus}$  et  $Y^{\ominus}$  représentent indépendamment un anion,

x, y et z sont des nombres entiers ou nuls tels que la somme  $(x + y + z)$  varie de 3 à environ 200, et en particulier d'environ 10 à environ 200, étant entendu que y et z ne peuvent pas être nuls simultanément.

Parmi les produits colorants polymères tels que définis ci-dessus, on citera notamment ceux pour lesquels  $Z$  ou  $Z_1$  et/ou  $Z_2$  représente un groupement



dans lequel :

$m$  représente un nombre entier variant de 1 à 10

et Col. représente le reste divalent d'une molécule de colorant ou de précurseur de colorant. En particulier, le substituant Col.

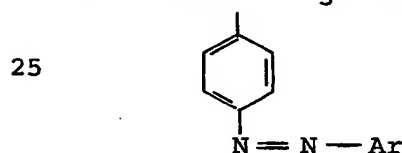
10 peut représenter un groupement de formule :  $-N-$



dans laquelle  $>N-Z_3$  représente le reste d'une molécule de composé colorant ou précurseur de colorant,  $Z_3$  pouvant représenter

15 notamment un groupement benzénique non substitué en position para, le reste d'un colorant azoïque, par exemple d'un colorant azoïque obtenu par copulation d'un sel de diazonium dérivant d'une amine aromatique ou hétérocyclique diazotable, sur un polymère précurseur de colorant pour lequel  $Z_3$  représente un

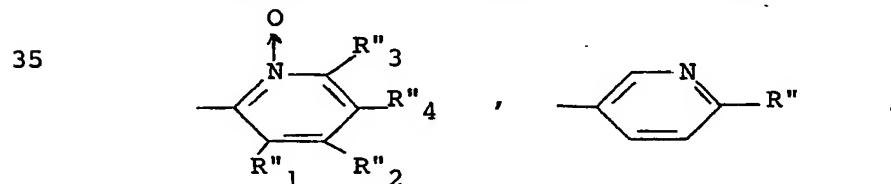
20 groupement benzénique non substitué en position para, et en particulier un groupement phényle. Comme exemples de colorants azoïques pouvant être ainsi obtenus, on citera notamment ceux pour lesquels  $Z_3$  représente un groupement de formule :

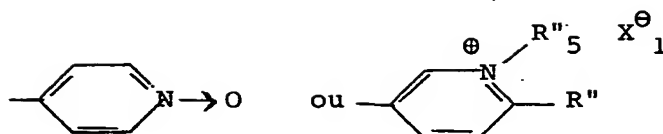


Ar étant le reste d'une amine aromatique ou hétérocyclique  $ArNH_2$  diazotable.

30 Ar peut représenter par exemple un groupement benzénique, naphthalénique, anthracénique, quinoléinique, benzothiazolique ou pyridinique, substitué ou non.

Ar représente par exemple un groupement

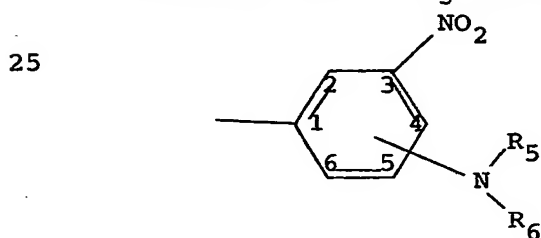




- 5 R''<sub>1</sub>, R''<sub>2</sub>, et R''<sub>3</sub> représentant notamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur,  
 R''<sub>4</sub> représentant notamment un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupement alkyle inférieur, NO<sub>2</sub>, ou SO<sub>3</sub>H,  
 R'' représentant notamment un atome d'hydrogène ou d'halogène  
 10 ou un groupement alcoxy inférieur,  
 R''<sub>5</sub> représentant notamment un groupement alkyle inférieur,  
 et X<sup>⊖</sup><sub>1</sub> représentant notamment un anion halogénure, méthosulfate ou éthosulfate.

On peut également citer les polymères tels que définis  
 15 ci-dessus pour lesquels  $\text{>N-Z}_3$  représente le reste d'une molécule de diamine ou d'aminophénol appartenant à la classe des colorants d'oxydation, et en particulier le reste d'une diamine aromatique telle que les paraphénylènediamines substituées ou non sur le noyau benzénique. Les colorants d'oxydation constituent une  
 20 classe bien connue et sont décrits notamment dans les ouvrages de cosmétologie.

Le groupement  $\text{>N-Z}_3$  peut également représenter le reste d'un colorant nitré, Z<sub>3</sub> représentant par exemple un groupement :



30 dans laquelle :

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur éventuellement substitué ;  
 par exemple R<sub>5</sub> est un atome d'hydrogène et R<sub>6</sub> un groupement méthyle.

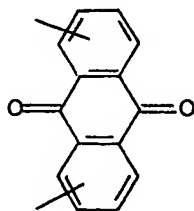
35 Le groupement -NR<sub>5</sub>(R<sub>6</sub>) peut être en position 4,5 ou 6 sur le cycle benzénique.

Parmi les produits colorants polymères tels que définis ci-dessus, on citera encore ceux pour lesquels le substituant Col. représente un groupement -NH-Z<sub>4</sub>-NH-, dans lequel Z<sub>4</sub>

représente le reste d'un colorant anthraquinonique.

Le substituant  $Z_4$  peut représenter notamment un groupement :

5



On peut encore citer, parmi les produits colorants polymères tels que définis ci-dessus, ceux pour lesquels le substituant Col. peut représenter le reste divalent d'une molécule de colorant dérivée du diphenylméthane, du triphenylméthane, des cyanines, des thiazines, des oxazines, etc... .

Dans les formules qui précèdent, les symboles  $X^\ominus$  et  $Y^\ominus$  représentent indépendamment un anion dérivé d'un acide minéral tel qu'un acide halohydrique ou phosphorique, ou un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique tel qu'un anion méthosulfate ou éthosulfate.

Les substituants  $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5$  et  $R'_6$  représentent notamment un groupement alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué, par exemple par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou par un groupement cycloalkyle ayant de préférence 3 à 6 chaînons et ils représentent en particulier un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle, cyclopropylméthyle, cyclohexylméthyle, benzyle ou phénéthyle ; un groupement cycloalkyle ayant 5 ou 6 chaînons ; un groupement aralkyle dont le groupement alkylé comporte de préférence 1 à 3 atomes de carbone, et notamment un groupement phénylalkyle ;

Lorsque deux restes  $(R_1, R_2), (R_3, R_4), (R'_1, R'_2), (R'_3, R'_4)$  et/ou  $(R'_5, R'_6)$  forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, un hétérocycle, ils peuvent représenter ensemble notamment un radical polyméthylène ayant 4 à 6 atomes de carbone, et ledit hétérocycle peut comporter un second hétéro-atome, en particulier un hétéroatome d'oxygène ou de soufre.

Lorsque A et B représentent un groupement polyméthylène, il s'agit de préférence d'un groupement polyméthylène ayant 2 à 18, et notamment 2 à 12 atomes de carbone, dans la chaîne, et pouvant porter en ramification un ou deux substituants alkyle ayant 1 à 12, et notamment 1 à 4 atomes de carbone ; ce groupement

polyméthylène peut être interrompu par un hétéroatome d'oxygène ou encore par un groupement hétéroatomique tel que -S-, -S-S-, -SO- ou -SO<sub>2</sub>-. Lorsque Ar est un groupement benzénique, naphthalénique, anthracénique, quinoléinique, benzothiazolique ou pyridinique substitué, les substituants sont par exemple des

alkyles inférieurs, des alkyloxy inférieurs, des halogènes, des groupements nitro, -SO<sub>3</sub>H, les substituants à l'azote pyridinique pouvant être du type  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ ,

$\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^\ominus$ , etc... .

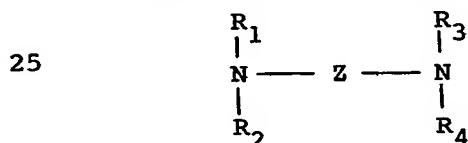
Lorsque  $\text{N}-\text{Z}_3$  représente le reste d'une paraphénylène-diamine, il s'agit par exemple du reste de la paraphénylène-diamine, de la p-toluylènediamine. etc, les noyaux benzéniques pouvant porter des substituants alkyle, alcoxy, hydroxy, halo-

gène, etc.

Lorsque R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un groupement alkyle inférieur, celui-ci peut être substitué par exemple par un ou plusieurs groupements hydroxy.

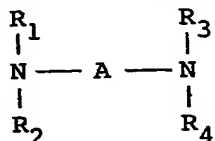
L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un polymère colorant contenant des motifs de formule I, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend l'étape consistant à faire réagir :

soit une ou plusieurs diamines de formule :



éventuellement en mélange avec d'autres diamines dialcoylables, avec un ou plusieurs dihalogénures de formule X-A-X,

soit une ou plusieurs diamines de formule :

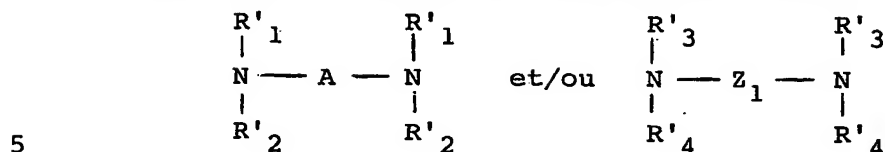


avec un dihalogénure de formule : Y-Z-Y, éventuellement en mélange avec d'autres dihalogénures.

De la même façon, pour préparer un polymère colorant possédant des motifs de formules (II) et (III) et/ou (IV), on utilise un procédé qui comprend l'étape consistant à faire réagir



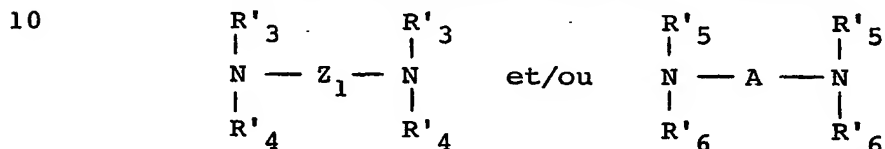
soit une ou plusieurs diamines de formule :



dans laquelle :

$R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  et  $R'_4$  sont définis comme précédemment, avec un ou plusieurs dihalogénures de formule :  $X-B-X$ ,

soit une ou plusieurs diamines de formule :



avec un ou plusieurs dihalogénures de formule  $X-B-X$  et/ou

$Y-Z_2-Y$ .

La réaction de polycondensation du procédé décrit ci-dessus est effectuée dans un solvant ou dans un mélange de solvants favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, le diméthyl-formamide, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment les alcanols inférieurs comme le méthanol, etc...

La température de réaction peut varier entre 10 et 150°C et de préférence entre 20 et 100°C.

Le temps de réaction dépend de la nature du solvant, des réactifs de départ et du degré de polymérisation désiré.

On fait généralement réagir les diamines de départ et les dihalogénures en quantités équimoléculaires, mais il est possible d'utiliser soit la diamine, soit le dihalogénure en léger excès, cet excès étant inférieur à 20 % en moles.

Il est possible de régler la longueur moyenne des chaînes en ajoutant au début ou en cours de réaction une faible quantité (1 à 15 % en moles par rapport à l'un des réactifs : diamine ou dihalogénure) d'un réactif mono-fonctionnel tel qu'une amine tertiaire ou un mono-halogénure. Dans ce cas, une partie au moins des groupements terminaux du polymère obtenu est constituée soit par le groupement hydrocarboné de l'amine tertiaire utilisé soit par le groupement hydrocarboné du mono-halogénure.

Lorsqu'on utilise à la place du réactif de départ soit un mélange de diamines ditertiaires, soit un mélange de dihalogénures, soit encore un mélange de diamines ditertiaires et un

mélange de dihalogénures, il convient que le rapport des quantités molaires total de diamines et de dihalogénures soit voisin de 1 comme indiqué ci-dessus.

Les diamines ditertiaires et dihalogénures utilisés  
5 comme produits de départ dans le procédé décrit ci-dessus sont connus ou peuvent être préparés par application des méthodes connues.

Lorsque le polymère obtenu est tel que  $Z$  ou  $Z_1$  et/ou  $Z_2$  représentent un groupement de formule

10  $-(CH_2)_m-N(Z_5)-(CH_2)_m-$ ,  $Z_5$  étant un groupement benzénique non substitué en para, il s'agit d'un polymère précurseur de colorant qui, pour être transformé en véritable polymère colorant, doit être soumis à une réaction de copulation avec le sel de diazonium d'une amine  $Ar-NH_2$ ,  $Ar$  étant défini comme ci-dessus.

15 L'invention a plus particulièrement pour objet les polymères colorants tels que définis ci-dessus dont le nombre de motifs varie de 3 à environ 200, et de préférence d'environ 10 à 200. Les polymères colorants de l'invention présentent des propriétés qui les rendent utilisables dans les compositions  
20 colorantes et notamment dans les compositions pour la coloration des fibres kératiniques.

Les produits colorants de l'invention sont solubles dans au moins un des solvants suivants : eau, alcanols inférieurs tel que l'éthanol, mélanges eau-alcanol inférieur.

25 Les produits colorants de l'invention présentent une bonne affinité pour la fibre kératinique.

On sait que la teinture des fibres kératiniques s'effectue habituellement avec des colorants de poids moléculaire relativement faible qui ont tendance à pénétrer à l'intérieur de la  
30 fibre. Les produits colorants de la présente invention restent, en raison de la dimension de leur molécule, à l'extérieur de la fibre kératinique. Un des avantages apporté par la présente invention est que les nouveaux polymères colorants ne sont pas toxiques lorsqu'ils sont utilisés sur les cheveux, ou ont une  
35 toxicité nettement inférieure à celle des colorants non polymères, car les groupements colorants ou précurseurs de colorants ne se trouvent pas à l'état libre mais font partie du polymère qui, en raison des grandes dimensions de sa molécule, ne peut pratiquement pas diffuser à travers la peau. Cet avantage est très important notamment dans le domaine de la teinture des

cheveux humains.

Les produits colorants de la présente demande facilitent en outre le démêlage des cheveux sur lesquels ils sont appliqués.

- 5 L'invention a également pour objet une composition colorante caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un produit colorant tel que défini précédemment.

Bien entendu, lorsque le polymère comporte non pas des groupements colorants mais des précurseurs de colorants, le  
10 précurseur de colorant doit être transformé en colorant selon les méthodes connues, avant l'utilisation, par l'action d'un réactif approprié.

Les compositions colorantes selon l'invention contiennent généralement de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,02 à 8 %  
15 en poids du polymère colorant par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent contenir en outre d'autres colorants tels que des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des  
20 diaminoquinones, des indophénols, des indoanilines, des indamines, des diphenylamines, des bases d'oxydation ou des coupleurs.

Ces compositions colorantes peuvent également renfermer en outre au moins l'un des agents suivants : agents d'alcalinisation ou d'acidification, solvants, agents épaississants, agents  
25 tensio-actifs, filtres solaires, azurants optiques, anti-oxydants, séquestrants, agents traitants, et parfums.

Les compositions selon l'invention se présentent généralement sous la forme de solution, notamment de solution aqueuse ou hydroalcoolique, de crème, de gel, de liquide moussant,  
30 de lait. Ces compositions peuvent être conditionnées en flacons, en tubes ou en aérosols.

Lorsque les compositions de l'invention contiennent des polymères comportant des groupements précurseurs de colorants du type dit "colorants d'oxydation", tels que définis ci-dessus, la  
35 composition colorante comprend éventuellement un ou plusieurs coupleurs, qui sont notamment des dérivés méta (métadiamines ou métaaminophénols). Elles doivent être mélangées avec un excès d'un oxydant tel que l'eau oxygénée, avant usage. La composition colorante obtenue résultant du mélange d'une telle composition

avec un oxydant fait également partie de l'invention.

L'invention s'étend en outre, dans ce cas, à des compositions en deux parties, à mélanger au moment de l'emploi, conditionnées dans un emballage approprié, la première partie  
5 étant constituée par la composition contenant le polymère colorant d'oxydation, et la seconde partie contenant un oxydant tel que l'eau oxygénée, en quantité suffisante pour transformer le précurseur de colorant en colorant. Bien entendu, de telles compositions en deux parties comportent, par exemple sur l'embal-  
10 lage, un mode d'emploi.

Les compositions colorantes de l'invention sont notamment des compositions de teintures pour cheveux qui contiennent un véhicule ou support de teinture habituellement utilisé pour présenter les compositions de teintures pour cheveux sous les  
15 formes indiquées ci-dessus, ainsi que les additifs habituellement utilisés dans de telles compositions capillaires.

Les compositions colorantes selon l'invention peuvent également contenir, en outre, un polymère filmogène utilisé de façon classique dans les compositions de mise en plis. Les  
20 compositions obtenues constituent alors des compositions de mise en plis colorée se présentant notamment sous la forme d'une lotion.

Parmi les polymères filmogènes utilisés dans les compositions de mise en plis colorée de l'invention, on citera à titre  
25 d'exemple, les polymères ou copolymères dérivés de monomères insaturés tels que la vinylpyrrolidone, l'acétate de vinyle, l'acide crotonique, les acrylates et méthacrylates, etc..., par exemple les copolymères polyvinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés, les dérivés de cellulose qua-  
30 ternisés, etc...

Ces polymères filmogènes sont introduits à des concentrations variant de 0,1 à 3 % en poids, et de préférence de 0,3 à 2,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

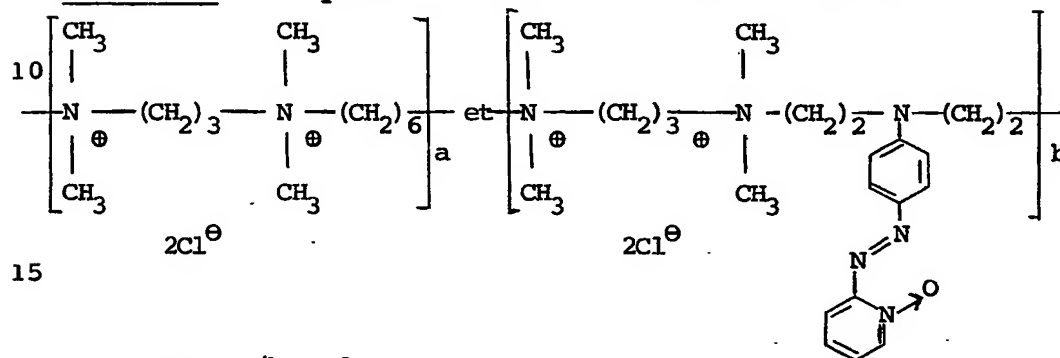
35 L'invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains, principalement caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites fibres, pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée, un polymère coloré tel que défini ci-dessus,

notamment sous la forme d'une composition telle que définie ci-dessus. Bien entendu, il convient de transformer au préalable, le cas échéant, les groupements précurseurs de colorants en groupements colorants selon les méthodes connues.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

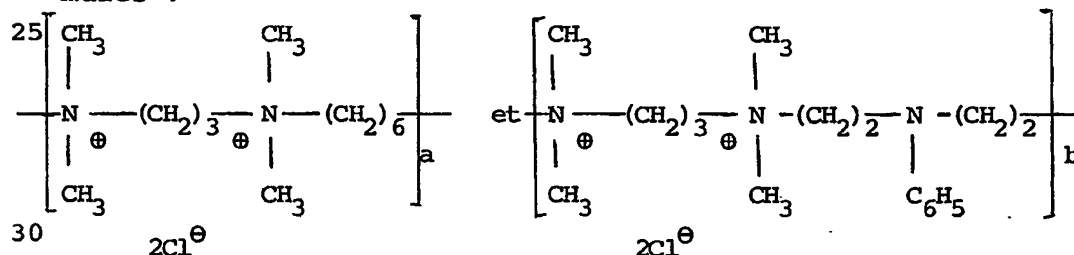
# EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1 : Polymère colorant constitué de motifs :



## a) Préparation d'un polymère précurseur de colorant.

On chauffe au reflux pendant 180 heures 10,9 g de N, N-20 bis (chloro-2 éthyl) aniline, 69,75 g de dichloro-1,6 hexane et 65 g de bis(diméthylamino)-1,3 propane en solution dans 400 cm<sup>3</sup> de méthanol. Le solvant est distillé sous pression réduite et le polymère obtenu est séché. Il est constitué de motifs de for-



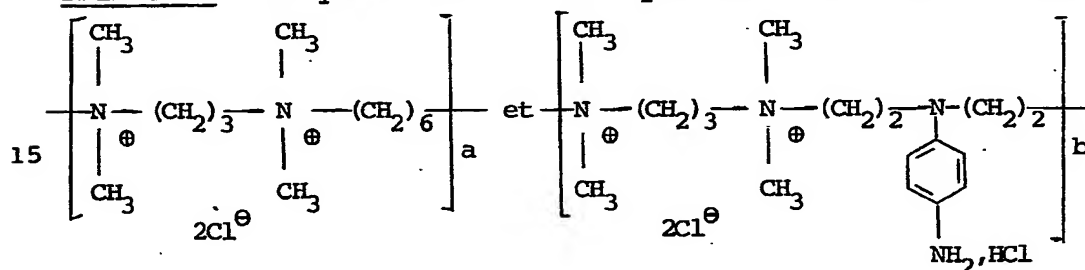
avec (a/b = 9).

## b) Réaction de copulation avec un sel de diazonium.

On dissout 7,32 g de chlorhydrate d' amino-2 pyridine N-35 oxyde dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5 N. On ajoute goutte à goutte, en maintenant la température à + 5°C, une solution de 4,14 g de nitrite de sodium dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau. Après destruction de l'excès d'acide nitreux par addition d'acide sulfamique, on ajoute la solution de sel de diazonium ainsi obtenue à une

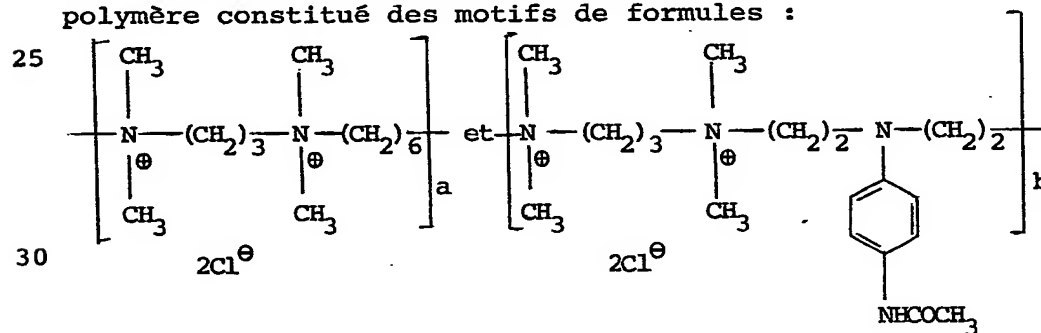
solution aqueuse du polymère préparé ci-dessus (130 g de polymère dans 150 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 4,7 cm<sup>3</sup> d'acide acétique). Pendant la durée de l'addition, le mélange réactionnel est agité vigou-  
 reusement et sa température est maintenue entre 0 et + 5°C. La  
 5 solution rouge foncé est agitée pendant 1 heure après l'addition du sel de diazonium puis on ajuste le pH à 8 par addition de NaOH. On évapore à sec et élimine les sels minéraux par plusieurs traitements à l'isopropanol. Après séchage, on obtient 130 g du polymère colorant, sous forme d'une poudre rouge, hygroscopique,  
 10 très soluble dans l'eau et l'alcool:

**EXEMPLE 2** : Polymère colorant d'oxydation constitué de motifs :



avec a/b = 9.

a) On porte au reflux pendant 190 heures sous agitation une  
 20 solution contenant 26 g de bis-(diméthylamino)-1,3 propane, 27,9 g de dichloro-1,6 hexane, 5,5 g d'acétylamino-4 N,N bis(chloro-2 éthyl) aniline et 140 cm<sup>3</sup> de méthanol. En fin de réaction, le solvant est distillé sous pression réduite. On obtient un polymère constitué des motifs de formules :



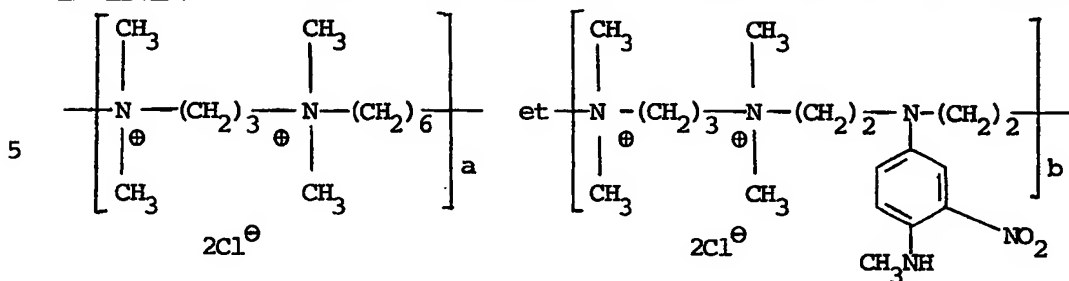
avec a/b = 9.

b) Hydrolyse du groupement amide

Le résidu obtenu est traité pendant 3 heures au reflux  
 35 par 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5N.

Après évaporation à sec sous pression réduite, on obtient 45 g de produit brun clair très hygroscopique.

**EXEMPLE 3.** - Polymère colorant constitué de motifs de formules :

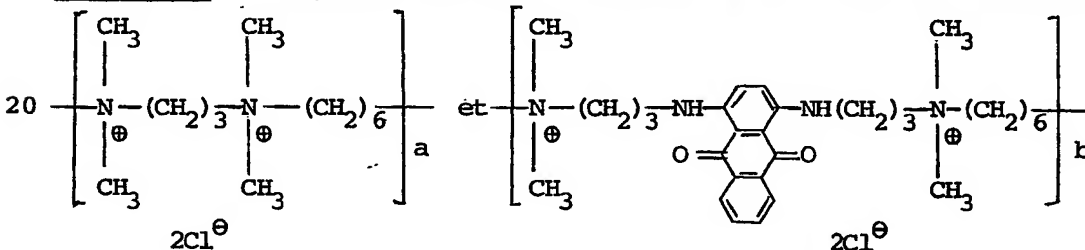


avec  $a/b = 9$ .

10 On chauffe pendant 190 heures au reflux une solution contenant 4,8 g de N, N bis(chloro-2 éthyl) méthylamino-4 nitro-3 aniline, 22,93 g de dichloro-1,6 hexane, 21,32 g de bis(diméthyl-amino)-1,3 propane dans 150 cm<sup>3</sup> de méthanol. En fin de réaction, on distille le solvant, on lave à l'acétate d'éthyle puis on

15 sèche le polymère sous pression réduite. On obtient 50 g de produit violet très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool.

**EXEMPLE 4** : Polymère colorant constitué de motifs de formules :

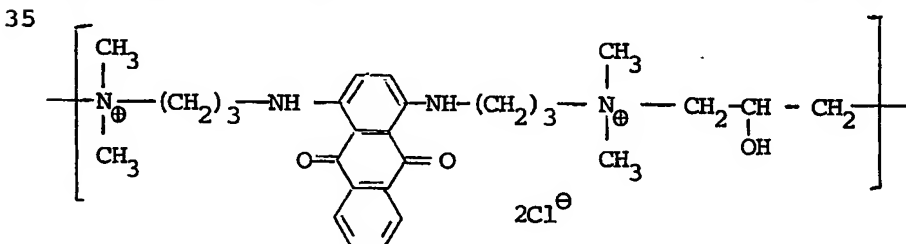


25 avec  $a/b = 9$ .

On chauffe au reflux pendant 200 heures une solution contenant 7,7 g de bis(diméthylamino-3 propylamino)-1,4 anthraquinone, 29,29 g de dichloro-1,6 hexane, 22,1 g de bis(diméthyl-amino)-1,3 propane et 150 cm<sup>3</sup> de méthanol. A la fin de la réaction,

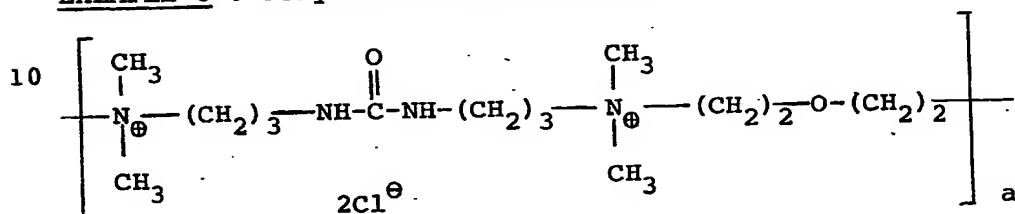
30 on distille le solvant, on lave à l'éther éthylique puis on sèche le polymère coloré sous pression réduite. On obtient 56 g de produit bleu foncé très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool.

**EXEMPLE 5** : Polymère colorant constitué de motifs de formule :

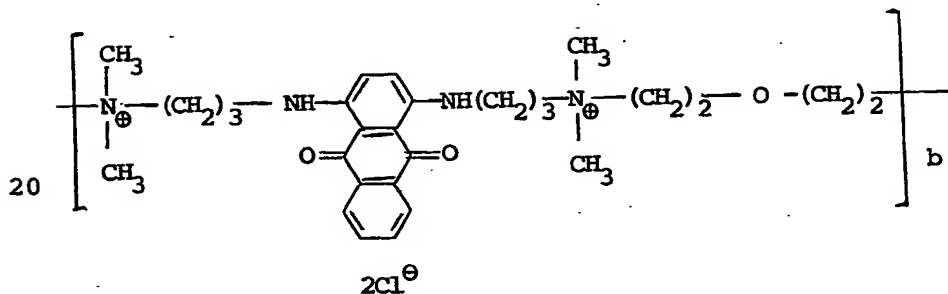


On chauffe pendant 3 heures sur bain-marie bouillant un mélange contenant 2,58 g de dichloro-1,3 propanol-2, 8,16 g de bis-(diméthylamino-3 propylamino)-1,4 anthraquinone et 80 g d'eau. On laisse refroidir puis on extrait par 3 fois 50 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. On évapore sous pression réduite les dernières traces de solvant. On obtient le polymère colorant sous forme d'une solution aqueuse à environ 12 %, de couleur bleu foncé.

EXEMPLE 6 : Polymère colorant constitué de motifs de formules :



15 et :



avec  $a/b = 8$

25 On chauffe pendant deux heures et demie sur bain-marie bouillant un mélange contenant 18,4 g de bis(diméthylamino-3 propyl)-1,3 urée, 8,16 g de bis-(diméthylamino-3 propylamino)-1,4 anthraquinone, 14,3 g de dichloro-2,2'-diéthyléther et 60 g d'eau. On laisse refroidir et on extrait par 3 fois 50 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. On évapore sous pression réduite les dernières traces de solvant. On obtient le polymère colorant sous forme d'une solution aqueuse à environ 40 %, de couleur bleu foncé.



EXEMPLES DE REALISATION et D'UTILISATION  
de COMPOSITIONS COLORANTES

5 EXEMPLE A

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 3..... 0,9 g
- Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle 60/40..... 0,5 g
- 10 - copolymère quaternisé vendu  
sous la dénomination de GAFQUAT 734  
par la Société GENERAL ANILIN..... 0,4 g
- Bromure de triméthylcétylammonium..... 0,2 g
- Alcool éthylique (à 96°) qsp..... 50°
- 15 - Acide citrique qsp..... pH 7
- Eau qsp..... 100 cm3

On applique cette composition en lotion de mise en plis  
sur une chevelure blonde.

Après séchage, les cheveux présentent un reflet nacré  
20 très esthétique.

EXEMPLE B

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 4..... 0,3 g
- Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle 60/40..... 0,5 g
- 25 - copolymère quaternisé vendu  
sous la dénomination de GAFQUAT 734  
par la Société GENERAL ANILIN..... 0,4 g
- Bromure de triméthylcétylammonium..... 0,2 g
- 30 - Alcool éthylique 96° qsp..... 50°
- Acide citrique qsp..... pH 7
- Eau qsp..... 100 cm3

Appliquée sur des cheveux teints en blond foncé, cette  
lotion facilite le démêlage et confère à ces mêmes cheveux, après  
35 séchage, un très joli reflet cendré.

EXEMPLE C

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 1..... 0,9 g
- Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle 60/40..... 0,5 g

R.F.

- copolymère quaternisé vendu  
sous la dénomination de GAFQUAT 734  
par la Société GENERAL ANILIN..... 0,4 g
- Bromure de triméthylcétylammonium..... 0,2 g
- 5 - Alcool éthylique (à 96°) qsp..... 50°
- Acide citrique qsp..... pH 7
- Eau qsp..... 100 cm<sup>3</sup>

Cette composition est appliquée sur des cheveux teints en blond foncé ou châtain clair.

- 10       Après mise en plis et séchage, la chevelure présente un reflet cuivré doré très seyant.

EXEMPLE D

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 1..... 0,16 g
- 15 - Produit de l'exemple 3..... 0,6 g
- Produit de l'exemple 4..... 0,8 g
- Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle 60/40..... 0,5 g
- copolymère quaternisé vendu  
20 sous la dénomination de GAFQUAT 734  
par la Société GENERAL ANILIN..... 0,4 g
- Bromure de triméthylcétylammonium..... 0,2 g
- Alcool éthylique à 96°, qsp..... 50°
- Acide citrique qsp..... pH 7
- 25 - Eau qsp..... 100 cm<sup>3</sup>

Cette lotion de mise en plis, appliquée sur une chevelure correspondant à un fond gris moyen contenant plus de 70 % de cheveux blancs, lui apporte une nuance gris argenté particulièrement lumineuse.

30 EXEMPLE E

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 1..... 0,2 g
- N-[ (éthyl, carbamylméthyl) amino-4')  
phényl ] carbamylméthylamino-5
- 35 méthyl-2 benzoquinoneimine..... 0,03 g
- N-β-hydroxyéthylamino-2  
(di-β-hydroxyéthylamino-4  
anilino)-5 benzoquinone-1,4..... 0,09 g
- Copolymère acétate de vinyle-  
acide crotonique (90/10)..... 2 g

- Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle (60/40)..... 0,4 g
- Alcool éthylique à 96°, qsp..... 50°
- Triéthanolamine qsp..... pH 7
- 5 - Eau qsp..... 100 cm<sup>3</sup>

Appliquée en rinçage sur des cheveux naturels châtain clair, cette lotion, après séchage, confère à la chevelure une nuance châtain clair beige d'un très bel effet.

#### EXEMPLE F

- 10 On prépare la composition suivante :
- Produit de l'exemple 4..... 1,7 g
  - Chlorhydrate de N(γ-aminopropyl)  
amino-1 anthraquinone..... 0,05 g
  - Chlorhydrate de N(β-aminoéthyl)  
amino-2 anthraquinone..... 0,025 g
  - 15 - Copolymère acétate de vinyle-  
acide crotonique (90/10)..... 2 g
  - Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle (60/40)..... 0,4 g
  - 20 - Alcool éthylique à 96° qsp..... 50°
  - Triéthanolamine qsp..... pH 7
  - Eau qsp..... 100 cm<sup>3</sup>

On applique cette composition sur une base de cheveux gris foncés, à moins de 70 % de cheveux blancs.

- 25 Elle pare la chevelure d'un très joli reflet cendré bleu.

#### EXEMPLE G

- On prépare la composition suivante :
- Produit de l'exemple 2..... 3 g
  - 30 - Métaaminophénol..... 0,1 g
  - Hydroquinone..... 0,15 g
  - Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5..... 0,15 g
  - Bisulfite de sodium d = 1,32..... 1 cm<sup>3</sup>
  - Sel de sodium de l'acide diéthylène-  
triaminepentacétique..... 2,4 g
  - 35 - Laurylsulfate de triéthanolamine  
à 40 % de matière active..... 4 g
  - Octyl-2 dodécanol commercialisé sous  
le nom d'EUTANOL G (HENKEL)..... 11 g

- Diéthanolamide oléique..... 8 g
- Alcool oléocétylique à 30 moles  
d'oxyde d'éthylène, commercialisé sous  
le nom de MERGITAL OC 30 par HENKEL.. 3 g
- 5 - Acide oléique..... 21 g
- Alcool benzylique..... 12 g
- Alcool éthylique à 96°..... 8 g
- Ammoniaque à 22° Bé..... 19 ml
- Eau qsp..... 100 g

10 Au moment de l'emploi on incorpore, à 40 g de ce liquide, la même quantité d'une solution d'eau oxygénée à 6 %.

Le mélange obtenu, appliqué une trentaine de minutes, sur une chevelure fortement décolorée lui apporte, après rinçage, shampooinage et séchage, une coloration blond clair beige parti-  
15 culièrement esthétique.

#### EXEMPLE H

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 4..... 0,3 g
- Produit de l'exemple 3..... 0,5 g
- 20 - Produit de l'exemple 1..... 0,05 g
- Diéthanolamide oléique..... 1,1 g
- Acide laurique..... 1 g
- Parahydroxybenzoate de propyle..... 0,1 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle..... 0,05 g
- 25 - Acide tartrique..... 0,25 g
- Propylèneglycol..... 1 g
- Cellosize WP3 vendu par CARBIDE  
AND CARBON..... 5 g
- Butylcellosolve..... 2,8 g
- 30 - Thiourée..... 2,8 g
- Monoéthanolamine qsp..... pH 9
- Eau qsp..... 100 g

On applique cette composition tinctoriale sur des cheveux comportant 90 % de blancs, pendant 25 mn, et obtient  
35 après rinçage, une nuance d'un gris précieux à reflets naturels très légèrement nacrés.

#### EXEMPLE I

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 1..... 0,5 g

- (β-hydroxyéthyl-oxo)-1 nitro-3 amino-4 benzène..... 0,09 g
- Mélange d'alcool oléocétylique et d'alcools gras oxyéthylénés vendus sous la dénomination SINNOWAX AO - HENKEL..... 2 g
- Alcools gras en C<sub>13</sub> - C<sub>15</sub> oxyéthylénés à 2,8 moles OE, vendus sous la dénomination UKANIL 25 - PUK..... 3 g
- 10 - Alcools gras en C<sub>13</sub> - C<sub>15</sub> oxyéthylénés à 7 moles OE, vendus sous la dénomination UKANIL 43 - PUK..... 2 g
- Acide homogentisique..... 1 g
- Bromure de triméthylcétylammonium.... 1,5 g
- 15 - Ethylcellosolve..... 10 g
- Monoéthanolamine qsp..... pH 7
- Eau qsp..... 100 g

Sur un fond naturel blond clair ou sur un fond coloré dans cette même nuance, l'application de cette composition confère à la chevelure une délicate nuance blond clair doré.

#### EXEMPLE J

On prépare la composition suivante :

- Produit de l'exemple 1..... 0,05 g
- Produit de l'exemple 3..... 0,6 g
- 25 - Produit de l'exemple 4..... 0,4 g
- N-méthyl-1 N-(méthyl, β-hydroxyéthyl)-4 nitro-2 paraphénylènediamine. 0,7 g
- Nitro-4 métaphénylènediamine..... 0,06 g
- Disperse violet 4 - CI 61.105 (Cellition Violet 6B - BASF)..... 0,3 g
- 30 - Disperse black 5 (Acétoquinone) (Diazo Black BSN2 de Francolor)..... 0,8 g
- Diéthanolamine d'acides gras de coprah..... 5 g
- 35 - Laurylsulfate d'ammonium à 20 %..... 34,5 g
- Butylcellosolve..... 2,5 g
- Carbopol 934 (Goodrich Chemicals)... 0,5 g
- Monoéthanolamine qsp..... pH 9,5
- Eau qsp..... 100 g

Cette composition, appliquée pendant 20 minutes, conduit à une nuance châtain naturel permettant de raviver la coloration d'une chevelure châtain avec ou sans cheveux blancs.

EXEMPLE K

- 5 On prépare la composition suivante :
- Produit de l'exemple 2..... 1 g
  - Produit de l'exemple 4..... 2,4 g
  - Paratoluyldiamine..... 2 g
  - Chlorhydrate de diamino-2,4
  - 10 phénoxyéthanol..... 1,8 g
  - Résorcine..... 0,2 g
  - Métaaminophénol..... 0,5 g
  - Alcool stéarylique..... 20 g
  - Diéthanolamide d'acides gras
  - 15 de coprah..... 5 g
  - Laurylsulfate d'ammonium à 20 %..... 10 g
  - Sel de sodium de l'acide diéthylène-
  - triamine pentacétique..... 2,6 g
  - Bisulfite de sodium d = 1,32..... 1,5 cm<sup>3</sup>
  - 20 - Hydroquinone..... 0,15 g
  - Ammoniaque à 22° Bé..... 10 cm<sup>3</sup>
  - Eau qsp..... 100 g

On mélange au moment de l'emploi 30 g de la crème obtenue avec 45 g d'un lait à 6 % d'eau oxygénée et on applique

25 aisément sur la tête le mélange crémeux ainsi formé. Au bout d'une trentaine de minutes, la coloration s'est totalement développée et, sur des fonds suffisamment foncés, on obtient une nuance noir bleu profonde du plus bel effet.

EXEMPLE L

- 30 On prépare la composition suivante :
- Produit de l'exemple 1..... 1,2 g
  - Paratoluyldiamine..... 0,3 g
  - Paraaminophénol..... 0,25 g
  - Résorcine..... 0,25 g
  - 35 - Métaaminophénol..... 0,1 g
  - Hydroquinone..... 0,07 g
  - Bisulfite de sodium d = 1,32..... 1 cm<sup>3</sup>
  - Sel de sodium de l'acide diéthylène-
  - triamine pentacétique..... 2,4 g

- Laurylsulfate de triéthanolamine  
à 40 % de matière active..... 4 g
- Octyl-2 dodécanol commercialisé sous  
le nom d'EUTANOL G (HENKEL)..... 11 g
- 5 - Diéthanolamide oléique..... 8 g
- Alcool oléocétylique à 30 moles  
d'oxyde d'éthylène, commercialisé  
sous le nom de MERGITAL OC 30  
par HENKEL..... 3 g
- 10 - Acide oléique..... 21 g
- Alcool benzylique..... 12 g
- Alcool éthylique à 96°..... 8 g
- Ammoniaque à 22° Baumé..... 19 ml
- Eau qsp..... 100 g
- 15 Le mélange de 40 g de ce liquide avec 40 g d'eau  
oxygénée à 6 % fournit une crème qui est appliquée 30 mn sur une  
chevelure suffisamment claire. Après rinçage, shampooinage et  
séchage, les cheveux présentent une coloration au niveau d'un  
blond clair avec un reflet légèrement doré très seyant.

20 EXEMPLE M

On prépare la lotion de mise en plis colorée suivante :

- Produit de l'exemple 6..... 0,5 g
  - Chlorhydrate de -N(γ-aminopropyl)  
amino-1 anthraquinone..... 0,1 g
  - 25 - Chlorhydrate de N(β-aminoéthyl)  
amino-2 anthraquinone ..... 0,06 g
  - Copolymère vinylpyrrolidone-  
acétate de vinyle 60/40..... 2 g
  - Copolymère acétate de vinyle-
  - 30 acide crotonique 90/10..... 2 g
  - Bromure de triméthylcétyle-  
ammonium..... 0,2 g
  - Alcool éthylique 96° qsp..... 50°
  - Triéthanolamine qsp..... pH 7
  - 35 - Eau qsp..... 100 cc
- Appliquée en tant que lotion de mise en plis sur une  
chevelure châtain, cette composition confère aux cheveux un  
délicat reflet acajou.

EXEMPLE N

On prépare la lotion de mise en plis colorée suivante :

- Produit de l'exemple 5..... 0,4 g
- Copolymère quaternisé
- 5 vendu sous la dénomination de  
GAFQUAT 734 par la Société  
GENERAL ANILIN..... 0,4 g
- Bromure de triméthylcétylammonium..... 0,2 g
- 10 - Alcool éthylique à 96° qsp..... 50°
- Acide citrique qsp..... pH 7
- Eau qsp..... 100 cc

On applique cette lotion de mise en plis sur des cheveux blond foncé. Elle confère à la chevelure un reflet cendré très esthétique.

EXEMPLE O

On prépare la composition de teinture semi-permanente suivante :

- Produit de l'exemple 5..... 1,7 g
- 20 - Produit de l'exemple 6..... 1,5 g
- N-méthylamino-4, nitro-3, N,N-Bis  
(β-hydroxyéthyl)-aniline..... 0,6 g
- Méthoxy-2 nitro-4  
N-(β-hydroxyéthyl)-aniline..... 0,2 g
- 25 - Nitro-2 diamino-1,4 benzène..... 0,1 g
- CI Disperse Blue 1  
CI 64.500..... 0,05 g
- CI Disperse Red 17  
CI 11.210..... 0,3 g
- 30 - Lauryléther sulfate de sodium  
à 30 % de matière active, vendu  
sous la dénomination de SACTIPON 8533  
par la Société LEVER..... 25 g
- Diéthanolamide d'acide gras
- 35 de coco..... 5 g
- Butyl cellosolve..... 1 g
- Acide citrique qsp..... pH 6
- Eau qsp..... 100 g

Cette composition appliquée sur une chevelure châtain clair apporte aux cheveux un reflet marron irisé.



EXEMPLE P

On prépare la composition de teinture d'oxydation suivante, qui comprend deux parties rassemblées dans un emballage contenant le mode d'emploi.

5 1ère Partie : elle contient 40 g de la composition répondant à la formule suivante :

- Produit de l'exemple 6.....	2	g
- Paratoluyldiamine.....	0,41	g
- Paraaminophénol.....	0,1	g
10 - Résorcine.....	0,2	g
- Métaaminophénol.....	0,04	g
- Hydroquinone.....	0,07	g
- Bisulfite de sodium (d=1,32).....	1	cc
- Sel de sodium de l'acide diéthyl-		
15 lène triamine pentacétique.....	2,4	g
- Laurylsulfate de triéthanolamine		
à 40 % de matière active.....	4	g
- Octyl-2 dodécanol commercialisé		
sous le nom d'EUTANOL G (HENKEL)...	11	g
20 - Diéthanolamide oléique.....	8	g
- Alcool oléocétylique polyoxy-		
éthyléné à 30 moles OE (oxyde		
d'éthylène) commercialisé sous le		
nom de MERGITAL OC 30 par HENKEL...	3	g
25 - Acide oléique.....	21	g
- Alcool benzylique.....	12	g
- Alcool éthylique à 96°.....	8	g
- Ammoniaque à 22° Bé.....	19	ml
- Eau qsp.....	100	g

30 2ème partie : flacon contenant 40 g d'eau oxygénée à 6 %.

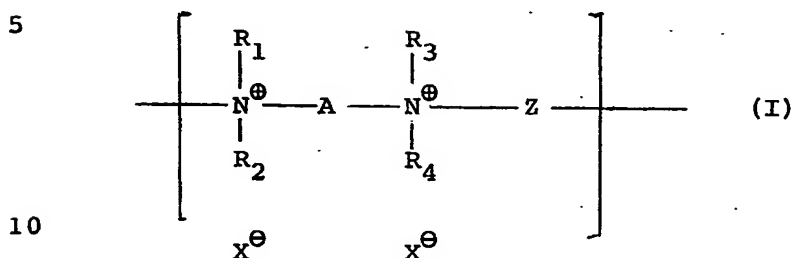
Immédiatement avant teinture, on mélange la première partie de la composition avec la deuxième partie.

Ce mélange est appliqué durant 30 minutes sur une chevelure châtain clair. Après rinçage, shampooing et séchage, 35 les cheveux sont teints dans une nuance blond doré avec un léger reflet cendré.

Après l'application des compositions décrites dans les exemples précédents, il a été observé que le démêlage des cheveux était facilité.

# REVENDICATIONS

1. Produits colorants, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués par des polymères contenant des motifs de formule I :



dans laquelle :

$R_1, R_2, R_3, R_4$  représentent un groupement aliphatique, alicyclique ou arylaliphatique, substitué ou non,

A représente un groupement hydrocarboné divalent, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, pouvant contenir un ou plusieurs cycles et/ou un ou plusieurs hétéroatomes,

ou bien les couples  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, un hétérocycle

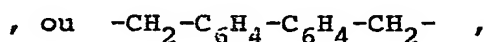
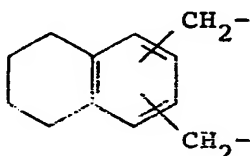
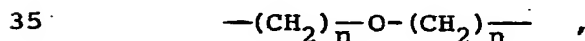
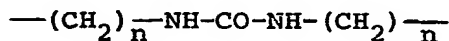
pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote,

ou bien A,  $R_1$  et  $R_3$  représentent ensemble, avec les atomes d'azote auxquels ils sont reliés, un cycle pipérazinique.

Z représente un groupement divalent comportant une molécule d'un composé colorant ou d'un composé précurseur de colorant,

et  $X^{\ominus}$  représente un anion, étant entendu qu'un même polymère peut comporter dans sa chaîne des motifs de formule I différents.

2. Produits colorants selon la revendication 1, caractérisés par le fait que A représente un groupement alkylène linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé, un groupement :

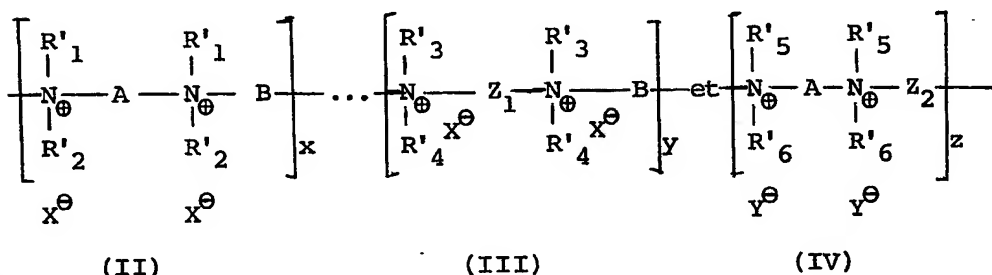


ou un groupement ortho-, méta- ou para-xylylène,

n étant un nombre entier pouvant varier de 2 à 10,

et Z représente un radical alkylène interrompu par une molécule d'un composé colorant ou par une molécule d'un composé précurseur de colorant.

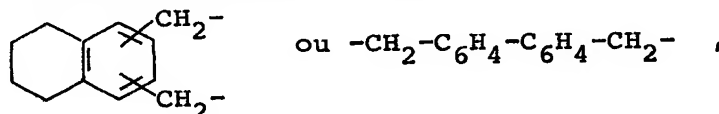
3. Produits colorants selon la revendication 2, caractérisés par le fait qu'ils contiennent des motifs de formules :



dans lesquelles :

A est défini comme précédemment,

B, identique à A ou différent de A, représente un groupement divalent tel que A défini comme ci-dessus, et en particulier un groupement alkylène linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé, un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ , un groupement  $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ , n étant défini comme ci-dessus, un groupement



ou un groupement ortho-, méta-, ou para-xylylène,

$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un groupement divalent alkylène interrompu par une molécule de colorant ou une molécule de précurseur de colorant,

les substituants  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  et  $R'_6$  représentent indépendamment un groupement aliphatique, alicyclique ou aryl-aliphatique, substitué ou non,

ou bien les couples  $R'_1$  et  $R'_2$  et/ou  $R'_3$  et  $R'_4$  et/ou  $R'_5$  et  $R'_6$  représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, un hétérocycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote,

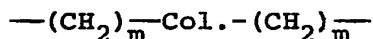
ou bien deux substituants  $R'_1$  et/ou  $R'_5$  portés par deux atomes d'azote consécutifs forment ensemble, avec ceux-ci et avec A, un cycle pipérazinique,

$x^{\ominus}$  et  $y^{\ominus}$  représentent indépendamment un anion,

$x$ ,  $y$  et  $z$  sont des nombres entiers ou nuls tels que la somme  $(x + y + z)$  varie de 3 à environ 200, et en particulier d'environ 10 à environ 200, étant entendu que  $y$  et  $z$  ne peuvent pas être

5 nuls simultanément.

4. Produits colorants selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que  $Z$  ou  $Z_1$  et/ou  $Z_2$  représente un groupement



10 dans lequel :

$m$  représente un nombre entier variant de 1 à 10,

et Col. représente le reste divalent d'une molécule de colorant ou de précurseur de colorant.

5. Produits colorants selon la revendication 4, caractérisé par le fait que Col. représente un groupement de formule :



dans laquelle :

20  $\text{>N-Z}_3$  représente le reste d'une molécule de composé colorant ou précurseur de colorant.

6. Produits colorants selon la revendication 5, caractérisés par le fait que  $Z_3$  représente un groupement benzénique non substitué en position para.

25 7. Produits colorants selon la revendication 6, caractérisés par le fait que  $Z_3$  représente un groupement phényle.

8. Produits colorants selon la revendication 5, caractérisés par le fait que  $Z_3$  représente le reste d'un colorant azoïque.

30 9. Produits colorants selon la revendication 8, caractérisés par le fait qu'il s'agit d'un colorant azoïque obtenu par l'action d'un sel de diazonium sur le produit de la revendication 6.

10. Produits colorants selon l'une quelconque des 35 revendications 8 et 9, caractérisés par le fait que  $Z_3$  représente un groupement  $-C_6H_4-N=N-Ar$ ,

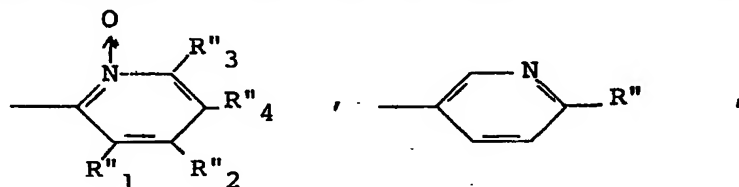
Ar étant le reste d'une amine aromatique ou hétérocyclique diazotable.

11. Produits colorants selon la revendication 10, caractérisés par le fait que Ar représente un groupement

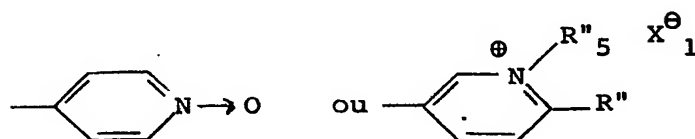
benzénique, naphthalénique, quinoléinique, benzothiazolique, anthracénique ou pyridinique.

12. Produits colorants selon la revendication 11, caractérisés par le fait que Ar représente un groupement

5



10



$R''_1$ ,  $R''_2$ , et  $R''_3$  représentant notamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur,

$R''_4$  représentant notamment un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupement alkyle inférieur,  $NO_2$ , ou  $SO_3H$ ,

$R''$  représentant notamment un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupement alcoxy inférieur,

20

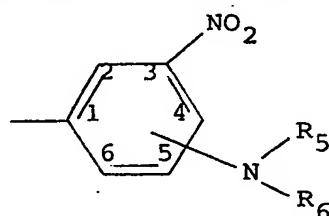
$R''_5$  représentant notamment un groupement alkyle inférieur, et  $X_1^-$  représentant notamment un anion halogénure, méthosulfate ou éthosulfate.

13. Produits colorants selon la revendication 5, caractérisés par le fait que  $\text{>N-Z}_3$  représente le reste d'une molécule de diamine ou d'aminophénol appartenant à la classe des colorants d'oxydation.

14. Produits colorants selon la revendication 13, caractérisés par le fait que  $\text{>N-Z}_3$  représente le reste d'une diamine aromatique telle que les paraphénylènediamines, substituées ou non sur le noyau benzénique.

15. Produits colorants selon la revendication 5, caractérisés par le fait que  $\text{>N-Z}_3$  représente le reste d'un colorant nitré.

16. Produits colorants selon la revendication 15, caractérisés par le fait que  $Z_3$  représente un groupement :

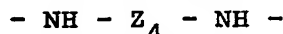


dans laquelle :

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur éventuellement substitué.

17. Produits colorants selon la revendication 16, caractérisés par le fait que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène et  $R_6$  un groupement méthyle.

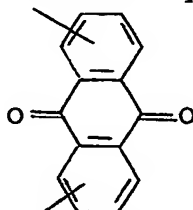
18. Produits colorants selon la revendication 4, caractérisés par le fait que Col. représente un groupement



- 10 dans lequel  $Z_4$  représente le reste d'un colorant anthraquinonique.

19. Produits colorants selon la revendication 18, caractérisés par le fait que  $Z_4$  représente un groupement :

15



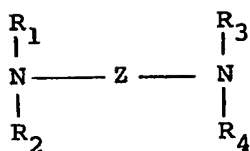
20. Produits colorants selon la revendication 4, caractérisés par le fait que Col. représente le reste divalent d'une molécule de colorant dérivée du diphenylméthane, du triphenylméthane, des cyanines, des thiazines ou des oxazines.

21. Produits colorants selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que  $X^{\ominus}$  représente un anion dérivé d'un acide minéral tel qu'un acide halohydrique ou phosphorique, ou un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique tel qu'un anion méthosulfate ou éthosulfate.

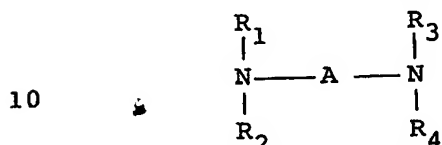
22. Produits colorants selon l'une quelconque des revendications 3 à 21, caractérisés par le fait que  $Y^{\ominus}$  représente un anion dérivé d'un acide minéral tel qu'un acide halohydrique ou phosphorique, ou un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique tel qu'un anion méthosulfate ou éthosulfate.

23. Procédé de préparation d'un produit colorant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comprend l'étape consistant à faire réagir soit une ou plusieurs diamines de formule :

JT/EE/10023

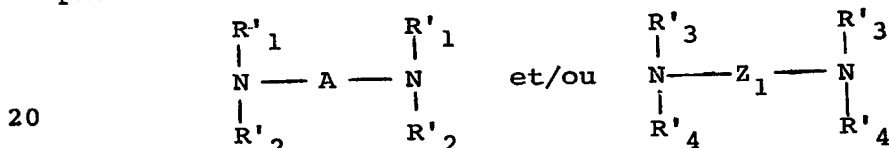


- 5 éventuellement en mélange avec d'autres diamines dialcoylables, avec un ou plusieurs dihalogénures de formule X-A-X, soit une ou plusieurs diamines de formule :



avec un dihalogénure de formule : Y-Z-Y, éventuellement en mélange avec d'autres dihalogénures.

24. Procédé de préparation d'un produit colorant tel  
15 que défini selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il comprend l'étape consistant à faire réagir soit une ou plusieurs diamines de formule :



dans laquelle :

- $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  et  $R'_4$  sont définis comme dans la revendication 3, avec un ou plusieurs dihalogénures de formule : X-B-X,  
25 soit une ou plusieurs diamines de formule :



- 30 avec un ou plusieurs dihalogénures de formule X-B-X et/ou Y-Z<sub>2</sub>-Y.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 et 24, caractérisé par le fait que Z ou Z<sub>1</sub> et/ou Z<sub>2</sub> représentent un groupement de formule  $-(CH_2)_m-N(Z_5)-(CH_2)_m-$ , Z<sub>5</sub> étant un  
35 groupement benzénique non substitué en para-, et par le fait qu'il comprend en outre l'étape consistant à faire réagir le polymère obtenu avec un sel de diazonium d'une amine ArNH<sub>2</sub>, Ar étant défini comme dans l'une quelconque des revendications 10 à 12, pour former un dérivé azoïque.

26. Composition colorante, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un produit colorant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 22.

5 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,01 à 10 %, et de préférence de 0,02 à 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition dudit produit colorant.

10 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 et 27, caractérisée par le fait qu'elle comprend, outre le produit colorant polymère, d'autres colorants tels que des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des diaminoquinones, des indo-phénols, des indoanilines, des indamines, des diphenylamines, des bases d'oxydation ou des coupleurs.

15 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre au moins l'un des agents suivants : agents d'alcalinisation ou d'acidification, solvants, agents épaississants, agents tensio-actifs, filtres solaires, azurants optiques, anti-oxydants,  
20 séquestrants, agents traitants, et parfums.

30. Composition colorante, caractérisée par le fait qu'elle résulte du mélange d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 26 à 29, avec un réactif approprié pour transformer les groupements précurseurs de colo-  
25 rants en groupements colorants.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, caractérisée par le fait qu'elle contient un produit colorant tel que défini dans la revendication 13.

32. Composition colorante, caractérisée par le fait  
30 qu'elle résulte du mélange d'une composition telle que définie dans la revendication 31 avec un excès d'un oxydant tel que l'eau oxygénée.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 32, caractérisée par le fait qu'elle constitue une  
35 composition de teinture pour cheveux.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un polymère filmogène utilisé de façon classique dans les compositions de mise en plis, et qu'elle constitue une composition de

JT/EF/



mise en plis colorée qui se présente sous la forme d'une lotion.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 34, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un véhicule ou un support permettant de la présenter sous  
5 la forme de solution, de crème, de gel, de liquide moussant, de lait, ou sous forme d'aérosol.

36. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites fibres, pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée, un  
10 produit colorant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 22, après avoir transformé, le cas échéant, selon les méthodes connues, les groupements précurseurs de colorants en groupements colorants.

